

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЛЕМАНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА

Ю. Г. Павлюкевич, д-р техн. наук И. А. Левицкий (e-mail: keramika@bstu.unibel.by), Н. В. Мазура

Белорусский государственный технологический университет (Республика Беларусь, г. Минск)

На примере боросиликатного стекла типа Е дана оценка возможности замены в шихтовом составе стекла борной кислоты colemanитом. Рассмотрены процессы, протекающие при варке стекла на стадиях силикато- и стеклообразования. Изучено влияние colemanита на указанные процессы

Ключевые слова: боросиликатное стекло, шихта, борная кислота, colemanит, силикато- и стеклообразование, осветление, стеклянное волокно

В последние годы наблюдаются рост темпов развития производства стеклянного волокна и расширение областей применения стекловолоконистых материалов, обладающих особыми свойствами, не присущими природным материалам.

Наибольшее распространение в мире получило стеклянное волокно из кальций-алюмоборосиликатного стекла типа Е, содержащего менее 1 %* оксидов щелочных металлов [1]. Оно характеризуется высокой химической стойкостью к воде, хорошими диэлектрическими свойствами (удельное электрическое сопротивление составляет 10^{12} Ом · м), достаточно высокой прочностью (до 3300 МПа) и низким ТКЛР ($60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Однако стекло Е имеет ряд технологических недостатков. К наиболее серьезным относится присутствие в нем летучего компонента — оксида бора, который вводится в состав шихты посредством борной кислоты. В этом случае потери B_2O_3 в процессе варки составляют около 15 %, что часто приводит к нарушению химической однородности стекла, снижению качества продукции, загрязнению окружающей среды. Кроме того, борная кислота — дефицитный и дорогостоящий компонент [1, 2].

Использование при варке боросиликатного стекла colemanита как альтернативного борной кислоте источника оксида бора позволит отчасти решить указанные проблемы, поскольку летучесть борного ангидрида во многом зависит как от формы и способа введения оксида в состав шихты, а так и от степени связанности оксида в различные химические соединения на разных стадиях процессов силикато- и стеклообразования при синтезе стекол.

Colemanит — это осадочная порода хемогенного происхождения белого, серого либо желтоватого цветов, состоящая в основном из минерала colemanита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с примесями кальцита CaCO_3 , характеризующаяся твердостью по шкале Мооса 4,0–4,5 и высокой плотностью — 2420–2600 кг/м³.

При проведении экспериментов использовался colemanит, поставляемый фирмой “Eti Mine Works G.M”

(Турция) и имеющий следующий химический состав (%): 5,66 SiO_2 , 36,54 B_2O_3 , 0,35 Al_2O_3 , 23,49 CaO , 2,61 MgO , 0,30 Na_2O , 0,07 Fe_2O_3 , 20,98 п.п.ч.

Дифференциально-термический анализ colemanита (рис. 1) показал, что исходный материал в процессе нагревания претерпевает ряд превращений. Так, в интервале температур 310–420 °С наблюдается двухступенчатый эндотермический эффект с минимумами при 360 и 380 °С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается появлением экзотермического эффекта с максимумом при 710 °С.

С целью объяснения природы указанных процессов проведен рентгенофазовый анализ исходного colemanита, а также термообработанного при 400 и 800 °С. Установлено, что в процессе термообработки при 360 и 380 °С происходит полное разрушение кристаллической структуры colemanита, что подтверждено данными ДТА, сопровождающееся его переходом в аморфное состояние при сохранении первоначального количества CaCO_3 . При температуре 710 °С фиксируется образование кристаллического соединения — бората кальция, чем объясняется соответствующий экзоэффект на термограмме.

ИК-спектры исходного и термообработанного colemanита (рис. 2) позволяют дополнить информацию, полученную рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализом.

В ИК-спектре исходного colemanита наблюдаются интенсивные полосы поглощения в интервалах 3650–3200 см⁻¹ (симметричные и асимметричные валентные колебания ОН-групп) и в области 1500–400 см⁻¹

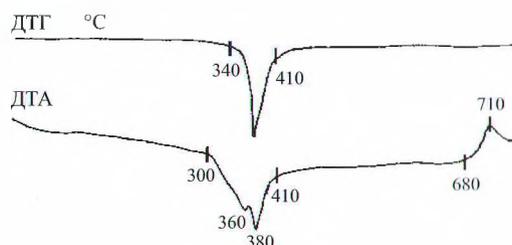


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ colemanита

* Здесь и далее — массовое содержание.

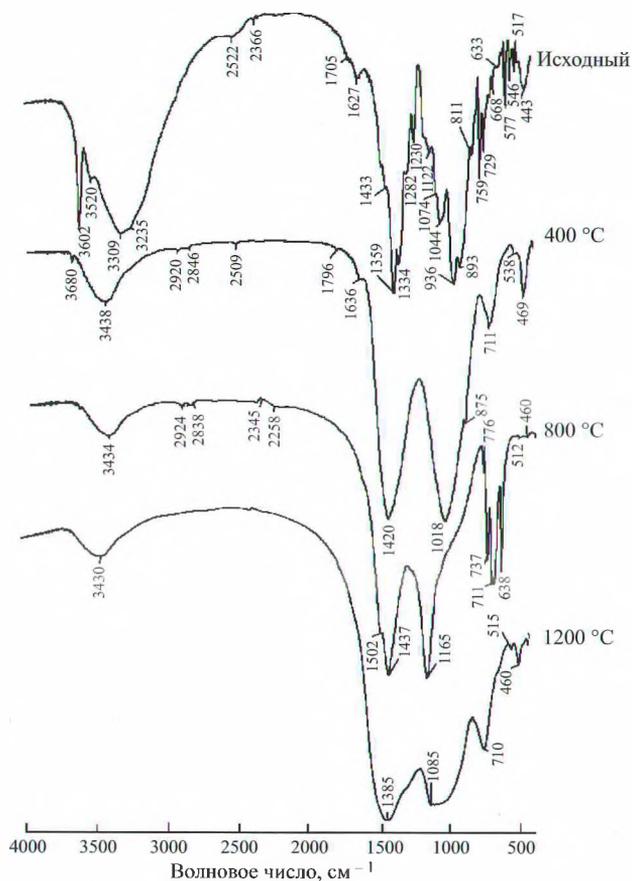


Рис. 2. ИК-спектры исходного колеманита и термообработанного при различных температурах

(валентные и деформационные колебания связей В – О). Наличие сравнительно узких полос при 3605 и 3520 см^{-1} указывает на присутствие в структуре колеманита относительно свободных ОН-групп. Широкая интенсивная полоса в области 3310 – 3235 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями ОН-групп, связанных достаточно прочными водородными связями. Деформационным колебаниям молекул воды отвечает полоса поглощения с минимумом при 1627 см^{-1} . Большое количество полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний связей В – О (1400 – 400 см^{-1}) обусловлено как низкой симметрией кристаллической решетки колеманита (моноклинная сингония), так и присутствием бора в различных (тригональной и тетрагональной) координациях.

Кроме того, в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 1445, 1433, 875 и 711 см^{-1} , отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей С – О в анионе CO_3^{2-} . Это согласуется с данными РФА о присутствии кальцита CaCO_3 в исходном колеманите. В интервале 1500 – 1400 см^{-1} проявляются полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей В – О. Большое количество полос в этой области обусловлено как низкой симметрией кристаллической решетки колеманита (моноклинная сингония), так и наличием бора в тригональной и тетрагональной координациях.

Спектр поглощения колеманита, прошедшего термообработку при 400 $^{\circ}\text{C}$, существенно изменяется как по числу полос, так и по их положению. При этом полосы поглощения значительно уширяются, становятся бесструктурными, что характерно для аморфной структуры. Группировки с тригонально- и тетрагонально-координированными атомами бора, в которых присутствуют группы О – Н, разлагаются, обуславливая тем самым появление полиборатной аморфной фазы. При этом в ИК-спектре исчезают полосы поглощения, отвечающие колебаниям свободных групп О – Н. Полосы поглощения, соответствующие валентным (асимметричным и симметричным) колебаниям связей В – О, смещаются в высокочастотную область по сравнению с колебаниями связей В – О в исходном колеманите. Полосы валентных колебаний аниона CO_3^{2-} перекрываются с интенсивной полосой валентных колебаний аниона связей В – О в интервале 1600 – 1300 см^{-1} .

Дальнейшее повышение температуры до 800 $^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию кристаллического полибората — метабората кальция. Полосы поглощения 1420 и 1018 см^{-1} сужаются, их максимумы смещаются в высокочастотную область — 1427 (плечо при 1500 см^{-1}) и 1165 см^{-1} соответственно.

Спектр поглощения колеманита, прошедшего термообработку при 1200 $^{\circ}\text{C}$ и представляющего собой прозрачное стеклообразное вещество, имеет основные полосы поглощения при 3430, 1385, 710 и 460 см^{-1} , свидетельствующие о существовании преимущественно групп $[\text{BO}_4]$, которые при получении глазурных покрытий полностью будут встраиваться в структурную сетку стекловидной фазы.

Исследование возможности использования колеманита в производстве стеклянного волокна проводилось на основе промышленного состава стекла типа Е, предназначенного для производства непрерывного стекловолокна по одностадийной технологии. В шихтовом составе стекла H_3BO_3 заменяли на $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в следующих соотношениях: состав № 1 — 0 : 100, № 2 — 50 : 50, № 3 — 100 : 0. Борную кислоту в шихту вводили с поправкой на улетучивание оксида бора в количестве 15 %. Для колеманита улетучивание не учитывалось.

Для составления шихты использовали измельченные до размера частиц менее 400 мкм сырьевые компоненты.

Варку стекла осуществляли при температуре 1500 ± 10 $^{\circ}\text{C}$ в газопламенной лабораторной печи периодического действия. Для изучения процессов силикато- и стеклообразования при температурах 500, 700, 900 и 1050 $^{\circ}\text{C}$ проводили дополнительно термическую обработку шихты с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Исследования выполняли оптическим, рентгенографическими и термическим методами. Визуальная оценка продуктов термообработки шихты представлена в таблице.

ДТА шихты состава № 1 показал (рис. 3), что в интервале температур 60 – 900 $^{\circ}\text{C}$ наблюдаются четыре

эндоэффекта, сопровождающиеся потерями массы образца. Явно обозначенных экзоэффектов, указывающих на протекание в шихте реакций силикатообразования, не обнаружено. Вместе с тем РФА шихты (рис. 4), термообработанной при 700, 900 и 1100 °С, четко показывает, что подобные процессы протекают довольно активно.

Первые реакции в шихте с участием борной кислоты отмечены в интервале температур 60 – 215 °С и связаны с потерей H_3BO_3 химически связанной воды:



По данным работы [3], в указанной температурной области происходит частичное разложение молекулы ортоборной кислоты H_3BO_3 ($B_2O_3 \cdot 3H_2O$) с выделением воды и превращением в метаборную кислоту HBO_2 ($B_2O_3 \cdot H_2O$). Выделяющаяся вода в виде гидроксила играет роль минерализатора и оказывает существенное влияние на ход всех дальнейших процессов стеклообразования. Она снижает температуру плавления, уменьшает вязкость жидкой фазы. При температуре 158 °С в результате образования эвтектики между H_3BO_3 и HBO_2 отмечается появление жидкой фазы, количество которой постепенно возрастает в течение дальнейшего нагревания за счет плавления H_3BO_3 , которое отмечается при температуре 170 °С, и HBO_2 — при 176 °С, а также нескольких последовательно образующихся эвтектик, в которых принимает участие B_2O_3 [3].

Под влиянием B_2O_3 температура плавления которого составляет 450–470 °С, происходит спекание шихты (см. таблицу), протекают реакции силикатообразования.

Формирование боратов кальция, силикатов кальция и магния начинается вместе с процессами декарбонизации. Кристаллическая структура карбоната магния, входящего в состав доломита, согласно ДТА, раз-

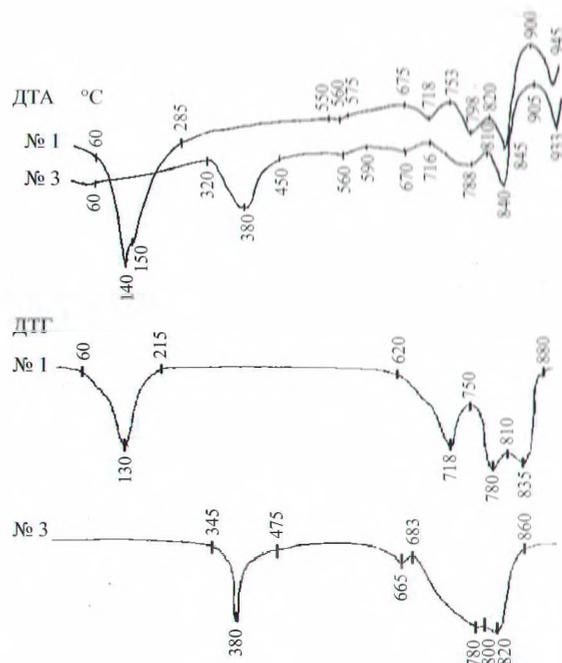
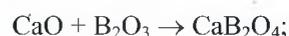


Рис. 3. ДТА шихты боросиликатного стекла на основе борной кислоты (№ 1) и колеманита (№ 3)

рушается при температурах 620–750 °С. Карбонат кальция разрушается в интервале температур 750–880 °С. Декарбонизация $CaCO_3$, входящего в состав доломита, особенно активно происходит при температуре 780 °С, мела — при 835 °С.



Температура, °С	Состав		
	№ 1	№ 2	№ 3
500	Продукт термообработки извлекался из тигля в виде спека. Небольшая часть, примерно 15 %, находилась в сыпучем виде	Слабое спекание зерен шихты. Сыпучая часть составила 15 – 20 %	Спекания не наблюдалось. Шихта увеличилась в объеме на 10 – 20 %
700	Образовалась плотная спекшаяся масса	Степень спекания зерен шихты возросла. Сыпучая часть составила 5 – 10 %	Слабое спекание зерен шихты
900	Продукт термообработки представлен плотной спекшейся массой	Образовалась плотная спекшаяся масса	Образовалась плотная спекшаяся масса. По поверхности спека наблюдалось неравномерное распределение пор
1100	Продукт частично оплавился, появился стеклянный блеск	Продукт практически полностью расплавился	Сформировался неоднородный непрозрачный расплав, насыщенный газами
1500	Стекло в полной мере проварено и осветлено. Количество пузырей на 1 см ² составило (%): 1,7 мм — 10, 0,5 – 0,7 мм — 10, 0,1 мм — 80	Стекло в достаточной степени проварено и осветлено. Количество пузырей на 1 см ² составило (%): 1,3 мм и более — 10, 0,5 – 0,7 мм — 10, 0,3 мм — 20, 0,1 мм и менее — 60	Стекло достаточно проварено и осветлено. Количество пузырей на 1 см ² составило (%): 1,3 – 1,0 мм — 10, 0,5 – 0,7 мм — 10, 0,1 – 0,3 мм — 30, 0,1 – 0,2 мм — 50

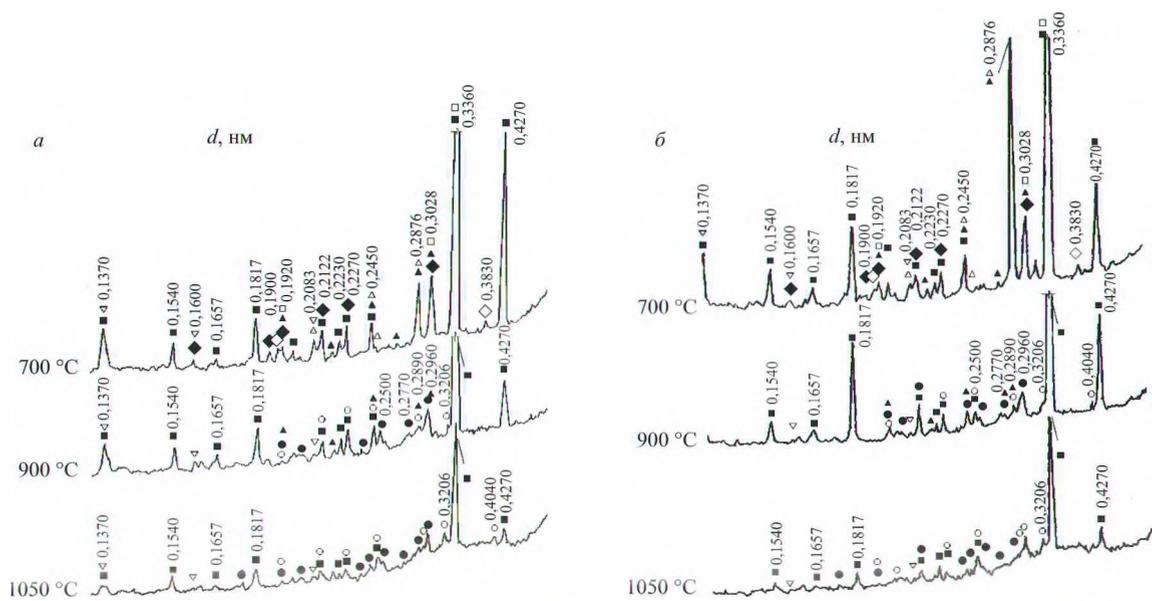
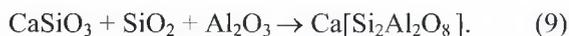
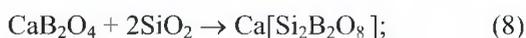
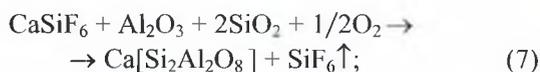


Рис. 4. РФА шихты боросикатного стекла, составленной с использованием борной кислоты (*а*) и колеманита (*б*)
 ■ — SiO_2 ; ◆ — CaCO_3 ; △ — MgSiO_3 ; ▲ — CaSiO_3 ; □ — CaB_2O_4 ; ◇ — CaSiF_6 ; ○ — $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$; ● — $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$; ▽ — Al_2O_3

На рентгенограмме шихты, термообработанной при 700 °С, фиксируются силикаты кальция CaSiO_3 и магния MgSiO_3 , отмечается присутствие кварца SiO_2 , корунда Al_2O_3 и карбоната кальция CaCO_3 . Обнаружен кремнефтористый кальций CaSiF_6 . Последний может образовываться по реакции взаимодействия между оксидом кремния и фторидом кальция, присутствующим в шихте:



При температурах 900 и 1050 °С из новообразованной рентгенофазовым анализом обнаружены анортит $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и боросиликат кальция — данбурит $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$. Относительная интенсивность дифракционных максимумов, косвенно свидетельствующая о количестве указанных фаз в шихте, показывает, что в первую очередь образуется боросиликат кальция. Его содержание в шихте максимально при температуре 900 °С. Наибольшее количество анортита отмечается при температуре 1100 °С:



Кремнезем и оксид алюминия при термообработке шихты до 700 °С практически не взаимодействуют с борным ангидридом и не растворяются боратым стеклом. Активность SiO_2 и Al_2O_3 при взаимодействии с боратами, их растворимость в жидкой фазе резко возрастает начиная с температуры 800 °С. Благоприятное воздействие на этот процесс могут оказывать эвтектические расплавы, которые образуются в интерва-

ле температур 700 – 1100 °С между метаборатом кальция и силикатами кальция, анортитом и данбуритом. Именно образование соединений между оксидами кальция, бора, кремния и алюминия способствует более активному растворению тугоплавких компонентов системы (SiO_2 и Al_2O_3) в расплаве и постепенному превращению гетерогенного вещества в гомогенный расплав.

Первые процессы в шихте на основе колеманита (состав № 3) связаны с дегидратацией $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В интервале температур 345 – 450 °С на термограмме наблюдается двухступенчатый эндоэффект, сопровождающийся потерями массы образца в количестве 2,8 %. В ходе реакции образуются борный ангидрит и аморфное вещество, которое в дальнейшем кристаллизуется в виде метабората кальция:



Дальнейшие процессы в шихте протекают по описанной схеме в соответствии с реакциями (1) – (9). Шихта на основе колеманита в интервале температур 400 – 500 °С увеличивается в объеме на 10 – 20 %, спекается шихта в интервале 700 – 900 °С.

Установление летучести борного ангидрида проводили косвенным методом путем измерения и сравнения физико-химических свойств стекол, синтезированных с использованием колеманита и борной кислоты. Как уже отмечалось при синтезе стекол, шихту на основе борной кислоты составляли с учетом 15%-ной поправки на улетучивание оксида бора, а шихту на основе колеманита — без учета потерь. Поскольку различий в уровне свойств обнаружено не было (определяли плотность стекол, ТКЛР, температуру начала размягчения), можно предположить, что химический

состав стекол идентичный, а летучесть оксида бора при использовании колеманита практически отсутствует.

Испарение борного ангидрида во время плавления шихты, содержащей борную кислоту, начинается уже при температуре 150 °С и связано с удалением H_3BO_3 с паром. По данным работы [3], при температуре 500 °С из H_3BO_3 испаряется до 6 % борной кислоты. При тех же условиях испарение B_2O_3 из колеманита не происходит — он находится в связанном состоянии. Дальнейшее испарение борного ангидрида во время стеклообразования имеет самое близкое отношение к структуре силикатного расплава и той форме, в которой он находится в ходе процессов силикато- и стеклообразования. При использовании колеманита большая часть оксида бора связывается в борат кальция и боросиликат кальция, что снижает потери борного ангидрида при варке.

Таким образом, при введении в шихту колеманита ускоряются процессы стекло- и силикатообразования в шихте, существенно облегчается варка стекол за счет вовлечения в реакции силикатообразования большего количества оксида бора, чем в шихте на основе борной кислоты. Образующиеся в ходе реакций боро- и алюмосиликаты кальция способствуют более быстрому переходу тугоплавких компонентов системы в расплав. Однако в процессе термообработки при темпера-

туре около 500 °С шихта на основе колеманита увеличивается в объеме на 10–20 %, что вызвано процессами дегидратации $Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$. Это следует принимать во внимание при производственных варках кальций-алюмоборосиликатного стекла на основе колеманита.

При использовании колеманита сокращаются потери оксида бора при варке стекол. Большая его часть в ходе процессов стекло- и силикатообразования находится в химически связанном состоянии: колеманит → борат кальция → боросиликат кальция. Снижение летучести борного ангидрида позволит повысить качество продукции, уменьшить вредное воздействие B_2O_3 на экологию в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесов Ю. И., Кудрявцев М. Ю., Михайленко Н. Ю. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна // Стекло и керамика. — 2001. — № 6. — С. 5–10. Kolesov Yu. I., Kudryavtsev M. Yu., Mikhailenko N. Yu. Types and Compositions of Glass for Production of Continuous Glass Fiber // Glass and Ceram. — 2001. — V. 58. — № 5–6. — P. 197–202.
2. Ходаковский М. Д. Производство стеклянных волокон и тканей. — М.: Химия, 1973. — 346 с.
3. Безбородов М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск: Наука и техника, 1972. — 304 с.

Информация

ЗАО “ПОДОЛЬСКИЕ ОГНЕУПОРЫ” ПРИГЛАШАЕТ НА КОНФЕРЕНЦИЮ

ЗАО “Подольские огнеупоры” совместно с Национальным объединенным советом предприятий стекольной промышленности “СтеклоСоюз” приглашает Вас принять участие в 7-й Международной научно-практической конференции “Огнеупоры для стекольной промышленности”, которая состоится с 8 по 10 декабря на базе нашего предприятия.

В 2008 г. с целью интенсификации развития производства электроплавящихся огнеупоров ЗАО “Подольские огнеупоры” выделено из состава ОАО “Подольскогнеупор”. Большой опыт по производству бадделито-корундовых и корундовых изделий, постоянное улучшение качества производимой продукции позволяют ЗАО “Подольские

огнеупоры” быть конкурентоспособным на рынке данной продукции, как и его предшественнику — ОАО “Подольскогнеупор”.

На проводимой нами ежегодной конференции Вы имеете возможность ознакомиться с новыми достижениями в огнеупорной промышленности, с реальной ситуацией, сложившейся на рынке огнеупорной и стекловаренной продукции в России и за рубежом, обзавестись новыми связями с представителями ведущих предприятий данных отраслей, проектно-конструкторских и научных организаций, а также обменяться мнениями по проблеме эксплуатации стекловаренных печей и качества применяемых огнеупоров.

Контакты:

Тел./факс: 543-72-32 — Помазкова Наталья Владимировна

Тел./факс: (4967) 67-02-30 — Боев Владимир Михайлович

Тел.: (4967) 67-03-14 — Малофеева Алла Николаевна

E-mail: info@podogneupor.ru с пометкой “конференция”